

## HIGH STRENGTH MARTENSITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP7166303

Publication date: 1995-06-27

Inventor(s): HASHIZUME SHUJI; others: 02

Applicant(s): NKK CORP

Requested Patent: JP7166303

Application Number: JP19940156102 19940707

Priority Number(s):

IPC Classification: C22C38/00; C21D6/00; C22C38/44; C22C38/48; C22C38/58

EC Classification:

Equivalents: JP3228008B2

### Abstract

PURPOSE: To impart excellent properties against stress corrosion cracking to a steel by specifying its compsn. and structure.

CONSTITUTION: This steel has a compsn. contg., as essential components, by weight, <=0.06% C, 12 to 16% Cr, <=1.0% Si, <=2.0% Mn, 0.5 to 8% Ni, 0.1 to 2.5% Mo, 0.3 to 4.0%. Cu and 0.05% N and has a structure in which the area ratio of a delta-ferritic phase is regulated to <=10% and the fine precipitates of Cu are dispersed into a matrix. For obtaining this structure, it is austenitized at a temp. from the Ac3 to 980 deg.C, is thereafter cooled and is next subjected to tempering treatment under the conditions in which the tempering temp. T( deg.C) is regulated to either lower one between >=500 deg.C to 630 deg.C or the Ac1 or below and the tempering time t (hr) is regulated to 15200 to 17800 by the value of (20+logt)(273+T). Moreover, the structure may be added with one or more kinds of 0.01 to 0.1% V and 0.01 to 0.1% Nb as well.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号  
**特開平7-166303**

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 38/00	3 0 2 Z			
C 21 D 6/00	1 0 2 T	9269-4K		
C 22 C 38/44				
38/48				
38/58				

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全10頁)

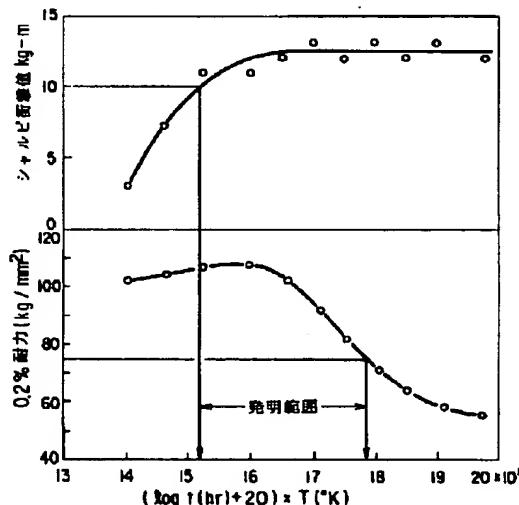
(21)出願番号	特願平6-156102	(71)出願人	000004123 日本钢管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)7月7日	(72)発明者	橋爪 修司 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本钢管株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-264909	(72)発明者	南 雄介 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本钢管株式会社内
(32)優先日	平5(1993)10月22日	(72)発明者	石沢 嘉一 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本钢管株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼とその製造方法

(57)【要約】

【目的】炭酸ガス腐食のみならず、硫化水素による応力腐食割れに対する十分な抵抗をもち、かつ、韌性にも優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【構成】主成分として重量%で、C: 0.06%以下、Cr: 12-16%、Si: 1.0%以下、Mn: 2.0%以下、Ni: 0.5-8.0%、Mo: 0.1-2.5%、Cu: 0.3-4.0%、N: 0.05%以下を含み、V: 0.01-0.1%とNb: 0.01-0.1%のうち1種以上を含み、δ-フェライト相の面積率が10%以下で、かつCuの微細な析出物が基地に分散していることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分として重量%で、C:0.06%以下、Cr:12-16%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Ni:0.5-8.0%、Mo:0.1-2.5%、Cu:0.3-4.0%、N:0.05%以下を含み、δ-フェライト相の面積率が10%以下で、かつCuの微細な析出物が基地に分散していることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項2】主成分として重量%で、C:0.06%以下、Cr:12-16%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Ni:0.5-8.0%、Mo:0.1-2.5%、Cu:0.3-4.0%、N:0.05%以下を含み、さらにV:0.01-0.1%とNb:0.01-0.1%のうち1種以上を含み、δ-フェライト相の面積率が10%以下で、かつCuの微細な析出物が基地に分散していることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項3】主成分として重量%で、C:0.06%以下、Cr:12-16%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Ni:0.5-8.0%、Mo:0.1-2.5%、Cu:0.3-4.0%、N:0.05%以下を含む組成のマルテンサイト系ステンレス鋼を、A<sub>c</sub>3以上980°C以下の温度でオーステナイト化後冷却し、次いで焼戻し温度T(単位:°C)として500°C以上630°CまたはA<sub>c</sub>1のどちらか低温のほうの温度以下、焼戻し時間t(単位:時間)が(20+log t)(273+T)の値で15200以上、17800以下となる条件で焼戻してCuの微細な析出物を基地に分散させることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

【請求項4】主成分として重量%で、C:0.06%以下、Cr:12-16%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Ni:0.5-8.0%、Mo:0.1-2.5%、Cu:0.3-4.0%、N:0.05%以下を含み、さらに付加成分として重量%でV:0.01-0.1%とNb:0.01-0.1%のうち1種以上を含むマルテンサイト系ステンレス鋼を、A<sub>c</sub>3以上980°C以下の温度でオーステナイト化後冷却し、次いで焼戻し温度T(単位:°C)として500°C以上630°CまたはA<sub>c</sub>1のどちらか低温のほうの温度以下、焼戻し時間t(単位:時間)が(20+log t)(273+T)の値で15200以上、17800以下となる条件で焼戻してCuの微細な析出物を基地に分散させることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造

2

方法に係わり、さらに詳しくいえば例えば石油、天然ガスの掘削、輸送において湿潤炭酸ガス、湿潤硫化水素を含む環境で高い応力腐食割れ抵抗を有する高強度ステンレス鋼およびその製造方法に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】近年生産される石油、天然ガスは湿潤炭酸ガス、湿潤硫化水素を多量に含む場合が増加しており、従来の炭素鋼にかわって13Cr系ステンレス鋼などのマルテンサイト系ステンレス鋼が用いられてきている。しかし、従来のマルテンサイト系ステンレス鋼は湿潤炭酸ガスに対する耐食性(以下単に耐食性と呼ぶ)は優れているが湿潤硫化水素に対する耐応力腐食割れ性(以下単に耐応力腐食割れ性と呼ぶ)は十分ではなく、強度、韌性、耐食性を維持しつつ耐応力腐食割れ性が向上したマルテンサイト系ステンレス鋼が望まれていた。

【0003】強度、韌性、耐食性にくわえ耐応力腐食割れ性の要求を満たすものとして特公昭61-3391、特開昭58-199850、特開昭61-207550が開示されている。しかしこれらは硫化水素を極微量しか含まない環境では耐性を示すものの、硫化水素分圧が0.01気圧を超える環境では応力腐食割れが生じるため硫化水素を多く含む環境では使用できないという問題があった。

【0004】一方、硫化水素分圧が0.01気圧を超える環境での耐応力腐食割れ性を改善したマルテンサイト系ステンレス鋼も提案されており、例えば、特開昭60-174859、特開昭62-54063などが開示されている。しかし、これらの鋼も硫化水素による応力腐食割れを完全に防止できるものではない。

【0005】また、強度の観点からいと、前記したマルテンサイト系ステンレス鋼はいずれも高強度化を試みると韌性および耐応力腐食割れ性が著しく劣化し、そのため、強度あるいは韌性と耐応力腐食割れ性の一方を犠牲にせざるを得ないという問題もあった。そのため、例えば高強度、耐応力腐食割れ性、耐食性、韌性が同時に要求される高深度の油井管には適用できないという難点があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した従来技術における問題点を解決すべく創案されたもので、従来のマルテンサイト系ステンレス鋼の強度、耐応力腐食割れ性、韌性を同時に改善することにより耐食性を維持しつつ、硫化水素を多く含む環境でも応力腐食割れを生じることなく使用できる高強度のマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法を提供する。ここで、目標とする性能は炭酸ガス、硫化水素を含む石油、天然ガスの掘削、輸送用鋼管に要求される性能に鑑み以下の如くとした。

【0007】強度 : 0.2%耐力で75kg/mm<sup>2</sup>以上

3

韌性 : 0°Cでのシャルビ・フルサイズ試験片での吸収エネルギー（シャルビ衝撃値と呼ぶ）が10 kg-m以上  
耐応力腐食割れ性 : 1気圧の硫化水素ガスを飽和させた5%食塩水+0.5%酢酸水溶液中で試験片に0.2%耐力の60%の応力を負荷し、720時間以上破断せぬちこたえること

## 【0008】

【課題を解決するための手段】マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性向上にはCrの増加が有効である。しかしそれは一方ではδ-フェライト相を生成させ強度および韌性を劣化させるため、オーステナイト生成元素であるNiを増加してδ-フェライト相の生成を抑制すればよいがNiの増加はコスト面からの制約がある。またCの増加もδ-フェライト相の抑制に有効ではあるが焼戻し時に炭化物が生成しかえって耐食性を劣化させるため、むしろその含有量は制限されるべきである。δ-フェライト相の量としては、その面積率が10%を超えると強度、韌性に悪影響となるため10%以下に制限すべきである。

【0009】一方、一般には鋼の高強度化させると韌性および耐応力腐食割れ性が劣化するがCuを適性量含みさせ、かつ、熱処理によりCuをこのステンレス鋼の基地に微細な析出物として分散させることによりこれらを劣化させることなく高強度化させることができる。しかし、Cuの微細な析出物を析出させるには特に焼戻し条件を厳密に制御することが必要で、焼戻し温度のみならず焼戻し時間をも同時に制御することが必要である。

【0010】本発明は上記のようなCrの増加による金属組織の制約を考慮しつつ、従来のマルテンサイト系ステンレス鋼では実現しえなかった高韌性、高強度で、耐応力腐食割れ性に優れた新しいマルテンサイト系ステンレス鋼を得ることに成功したものである。その要旨は、第一発明においては、主成分として重量%で、C:0.06%以下、Cr:12-16%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Ni:0.5-8.0%、Mo:0.1-2.5%、Cu:0.3-4.0%、N:0.05%以下を含み、δ-フェライト相の面積率が10%以下かつCuの微細な析出物が基地に分散することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼にあり、第二発明においては、第一発明の鋼において付加成分として、重量%でV:0.01-0.1%とNb:0.01-0.1%のうち1種以上を含むマルテンサイト系ステンレス鋼にあり、第三および第四発明においては、それぞれ第一発明および第二発明の成分組成の鋼をAc3以上980°C以下の温度でオーステナイト化後冷却し、次いで焼戻し温度T（単位：°C）として500°C以上630°CまたはAc1のどちらか低温のほうの温度以下、焼戻し時間t（単位：時間）が(20+log t) (273+T) の値

4

で15200以上、17800以下となる条件で焼戻してCuの微細な析出物を基地に分散させることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法にある。

## 【0011】

【作用】以下に本発明における限定理由を説明する。

## (1) C: 0.06%以下

Crは焼戻し時Crと結合して炭化物となって析出し耐食性、耐応力腐食割れ性および韌性を劣化させる。C含有量が0.06%を超えると劣化が顕著になるため0.06%以下の含有量とする。

## 【0012】(2) Cr: 12-16%

Crはマルテンサイト系ステンレス鋼を構成する基本的な元素で、しかも耐食性を発現する重要な元素であるが、含有量が12%未満では十分な耐食性が現れず、16%を超えると他の合金元素を如何に調整してもδ-フェライト相の生成量が増し強度、韌性が劣化するため12-16%とする。

## 【0013】(3) Si: 1.0%以下

Siは脱酸剤として必要な元素であるが、強力なフェライト生成元素であり1.0%を超えて含有せるとδ-フェライト相の生成を助長するため1.0%以下とする。

## 【0014】(4) Mn: 2.0%以下

Mnは脱酸、脱硫剤として有効であるとともにδ-フェライト相の出現を抑えるオーステナイト生成元素であるが、過剰に含有させてもその効果は飽和するので2.0%以下とする。

## 【0015】(5) Ni: 0.5-8.0%

Niは耐食性を向上させるとともに、オーステナイトの生成に極めて有効な元素であるが0.5%未満ではその効果が少なく、一方、この元素は高価なため経済的な観点から8.0%を上限とする。

## 【0016】(6) Mo: 0.1-2.5%

Moは特に耐食性に有効な元素であるが、0.1%未満の含有量ではその効果が現れず、また2.5%を超えると過剰なδ-フェライト相を出現させるため上限を2.5%とする。

## 【0017】(7) Cu: 0.3-4.0%

Cuは本発明において重要な元素であり、基地に固溶体として溶け込んで耐食性を向上させると同時に、焼戻しにより一部が基地に微細に分散析出することにより、耐応力腐食割れ性を劣化させることなく強度を向上させる両方の効果をもつ。しかし0.3%未満の含有量ではその効果は十分でなく、4.0%を超えて含有させてもその効果は飽和し、また熱間加工時に割れの原因になるため、含有量は0.3-4.0%とする。

## 【0018】(8) N: 0.05%以下

Nは耐食性向上に有効な元素で、かつオーステナイト生成元素もあるが、0.05%を超えて含有せると焼

5

戻し時にCrと結合して窒化物となって析出し耐食性、耐応力腐食割れ性および韌性が劣化するため0.06%以下の含有量とする。

【0019】(9)付加成分V、Nb(V:0.01-0.10%、Nb:0.01-0.10%)

V、Nbは強力な炭化物生成元素で、微細な炭化物を析出させることにより結晶粒を細粒化し、耐応力腐食割れ性を向上させる。しかしフェライト生成元素でもありδ-フェライト相を増加させる。含有量をそれぞれ0.01-0.10%、0.01-0.10%とした。0.010%未満では耐応力腐食割れ性向上効果が現れず、0.10%を超えるとその効果が飽和し、かつ、δ-フェライト相が増加し韌性に悪影響がでるため含有量をV、Nbとともに0.01-0.10%、0.01-0.10%とする。

【0020】(10)δ-フェライト相の面積率:10%以下

δ-フェライト相はマルテンサイト鋼の焼入れ時にマルテンサイトに変態せずフェライトのまま残った相で、その量が多いと韌性が著しく劣化する。この鋼においてはδ-フェライト相の量が面積率で10%を超えると韌性劣化が著しくなるので10%以下とする。

【0021】(11)Cuの微細な析出物  
Cuの析出物は微細であれば析出硬化により強度を上昇させ、しかも強度上昇による耐応力腐食割れ性の劣化は生じない。ここで微細な析出物とは10万倍の電子顕微鏡で識別可能かつ直径が概ね0.10ミクロン以下の大きさである。しかし、Cu析出物が粗大化し直径0.10ミクロンを越えると強度上昇効果はなくなる。また、Cuが析出せず基地に溶け込んだままだと析出硬化による強度上昇は期待できない。そのためCuの析出物は微細な析出物とする。また、分散量は特に制限しないが、基地1平方ミクロン当たり30ヶ以上の微細な析出物が存在していることが望ましい。

【0022】(12)オーステナイト化温度:Ac3以上980°C以下

Ac3温度より低いとオーステナイト化が不十分で必要な強度が得られず、980°Cを超えると結晶粒が粗大化して韌性劣化が著しくなり、また耐応力腐食割れ性が低下するためAc3以上980°C以下とする。

【0023】(13)焼戻し温度T(単位:°C):500°C以上630°CまたはAc1のどちらか低温のほうの温度以下

焼戻しはマルテンサイトを軟らかくして韌性を確保すると同時に、Cuを基地に微細に析出させ強度を上昇させる効果をもつ。しかし、焼戻し温度が500°C未満だとマルテンサイトの軟化が十分でなくまたCuの微細な析出物も不十分で期待する性能が得られない。一方、焼戻し温度がAc1より高いと組織の一部が再びオーステナイト化して焼戻しされず韌性が劣化する。また630°C

6

を超えると例えCuの微細な析出物が析出していてもそれが再び溶解してなくなってしまうため高強度が得られない。そのため焼戻し温度は500°C以上630°CまたはAc1のどちらか低温の方の温度以下とする。

【0024】(14)焼戻し時間t(単位:時間):(20+log t)(273+T)が15200以上、17800以下となるような焼戻し時間

焼戻し温度が同じであっても焼戻し時間が短すぎればCuの析出が不十分で十分な強度が得られない。また、焼戻し時間が長すぎれば微細なCuの析出物が一旦析出してもそれが再溶解したり、凝集粗大化して強度向上に寄与しなくなる。すなわち、適切な強度上昇を実現するために必要な焼戻し時間はある範囲に限定されるが、その範囲は採用された焼戻し温度によって異なる。

【0025】図1は焼戻し温度と焼戻し時間を組み合わせた変数であるテンバー・バラメーターと0.2%耐力およびシャルビー衝撃値との関係を調べた結果を示したもので、テンバー・バラメーターが15200から17800の間にあれば、0.2%耐力が75kg/mm<sup>2</sup>以上でしかもシャルビー衝撃値が10kg-mm以上と本発明の目標性能を満足することがわかる。ここで、テンバー・バラメーターは以下の式で定義する。

【0026】P=(20+log t)(273+T)

t: 焼戻し時間(単位:時間)

T: 焼戻し温度(単位:°C)

従って、焼戻し時間は、テンバー・バラメーターが15200以上、17800以下となるように設定する。

【0027】以下に本発明鋼の製造方法を説明する。本発明鋼は転炉あるいは電気炉にて本発明の成分範囲に成分为調整し、普通造塊法または連続鋳造法により鋳片にする。それを熱間加工により継目無钢管または鋼板に製造した後熱処理を行って製造する。熱処理方法は上に説明したとおりである。

【0028】本発明鋼の成分において、付加成分としてAl、W、Ti、Zr、Ta、Hf、Ca、REMを含有させてよい。これらの元素は本発明鋼の性能をさらに向上させるのに役立つことがあり、各々の目的、適性含有量は以下の如くである。

【0029】Al:脱酸の目的で添加され適性含有量は0.01-0.10%である。

W:炭酸ガス腐食に対して特に効果があるが過剰に含有せると韌性を劣化させるため最大4%とする。

【0030】Ti、Zr、Ta、Hf:耐食性を向上させるのに有効でありその適性含有量は最大0.2%である。しかし0.2%を超えると粗大な析出物が生じて耐応力腐食割れ性を劣化させる。

【0031】Ca、REM:有害な鋼中不純物であるSと結合し有害の程度を大幅に低減させ耐応力腐食割れ性を改善する効果をもつ。しかし、過剰な含有は耐応力腐食割れ性に対し逆効果となるため、適性含有量はCa:

0.01%以下、REM: 0.02%以下である。

【0032】また、不可避不純物のうちには、P、Sが含まれ、それらはいずれも鋼の熱間加工性および耐応力腐食割れ性を劣化させる元素であり少ないほど好ましい。しかし、Pにおいては0.04%以下、Sにおいては0.01%以下であれば本発明の目的とする耐応力腐食割れ性を確保でき、また熱間圧延鋼板あるいはシームレス钢管の製造に支障は現れない。

### 【0033】

【実施例】以下本発明の具体的実施例について説明する。本発明者らは発明鋼1から16および比較鋼aからjを試験鋼として溶製し、熱間圧延にて厚み12mmの鋼板とした後以下具体的に述べるような熱処理を行い各種試験片を採取した。

(実施例1) 表1に本発明鋼の主要成分、表2に付加成分およびその他の成分、Ac1、Ac3変態温度を示す。この鋼を980°Cでオーステナイト化後空冷し、600°Cで1時間焼戻してδ-フェライト相、機械的性質、耐応力腐食割れ性を調べた結果を表3に示す。実施例1の焼戻しにおけるテンバー・バラメーターは174\*20 【表1】

表1 発明鋼の主要成分組成

鋼番	主要成分(重量%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu
1	0.025	0.16	0.05	0.009	0.002	4.86	14.7	2.07	0.002	0.35
2	0.024	0.15	0.05	0.008	0.002	4.83	14.8	2.06	0.002	1.82
3	0.023	0.14	0.05	0.007	0.002	4.77	14.8	2.07	0.002	2.63
4	0.025	0.15	0.05	0.009	0.002	4.85	14.7	2.04	0.002	3.95
5	0.023	0.14	0.05	0.007	0.002	4.77	15.5	1.23	0.002	2.63
6	0.022	0.17	0.07	0.007	0.002	4.96	14.1	2.06	0.002	2.61
7	0.022	0.17	0.08	0.011	0.002	4.81	14.2	2.06	0.002	2.62
8	0.026	0.16	0.06	0.009	0.002	4.88	15.1	2.04	0.002	2.61
9	0.027	0.16	0.05	0.009	0.002	4.86	14.1	2.07	0.002	2.65
10	0.024	0.15	0.05	0.008	0.002	4.83	14.3	2.08	0.002	2.62
11	0.022	0.15	0.05	0.009	0.002	4.82	14.2	2.02	0.002	2.65
12	0.024	0.15	0.05	0.008	0.002	4.83	14.3	1.08	0.002	2.63
13	0.023	0.15	0.05	0.011	0.002	4.85	14.2	2.04	0.002	2.65
14	0.017	0.47	1.05	0.010	0.002	7.21	14.7	2.01	0.004	1.03
15	0.013	0.17	0.17	0.009	0.002	4.19	15.8	0.30	0.042	1.02
16	0.053	0.16	0.18	0.009	0.002	0.78	12.2	2.42	0.003	1.98

### 【0035】

【表2】

\* 6.0である。まず、δ-フェライト相は鋼番5、8、14で10%以下のわずかなδ-フェライト相が観察された以外はまったく検出されていない。Cu析出状況は直 径0.001~0.10ミクロ程度のCuの微細な析出物が基地に均一に分散していることが10万倍の電子顕微鏡観察により確認された。分散の程度としては基地1平方ミクロ当りの微細なCuの析出物が30ヶ~100ヶ程度であった。0.2%耐力、0°Cでのシャルビ衝撃値はすべて目標の75kg/mm<sup>2</sup>、10kg-m以上であった。また、耐応力腐食割れ性は米国腐食技術者協会規格TM01-77に従って評価試験した。すなわち、1気圧の硫化水素ガスを飽和させた5%食塩水+0.5%酢酸水溶液中で試験片に0.2%耐力の6.0%（例えば表3の鋼番1においては76×0.6=45.6kg/mm<sup>2</sup>）の応力を負荷し、破断までの時間を測定した。結果を表3の「SSC試験破断時間」の欄に示すように鋼番1ないし16のうち720時間以内に破断したものは皆無であった。

### 【0034】

【表1】

表2 発明鋼の付加成分、その他の成分および変態温度

\* [0036]

【表3】

鋼番	付加成分、その他の成分(重量%)						変態温度(°C)		
	Vb	V	Al	Ti	Ta	Ca	Ac3	Ac1	
1	--	--	0.024	--	--	--	710	610	
2	--	--	0.025	--	--	--	730	630	
3	--	--	0.028	--	--	--	730	630	
4	--	--	0.023	--	--	--	740	640	
5	--	--	0.028	1.96	--	--	730	630	
6	--	--	0.021	--	0.20	--	730	630	
7	--	0.20	0.021	--	--	--	730	630	
8	0.05	--	0.022	--	--	--	730	630	
9	--	--	0.024	--	--	0.05	730	630	
10	--	--	0.025	--	--	0.005	730	630	
11	0.02	--	0.024	--	--	0.05	730	630	
12	--	--	0.025	2.13	--	--	0.005	730	630
13	0.01	0.15	0.023	--	--	0.004	730	630	
14	--	--	0.021	--	--	--	700	600	
15	--	--	0.020	--	--	--	750	650	
16	--	--	0.025	--	--	--	850	760	

\*

表3 実施例1の試験結果

鋼番	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
δ-72時間	0	0	0	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	3	0	0
相面積率(%)																
CuFe繊維(ミクロン) 0.001-0.1ミクロンのCu折出物が基体に分散																
0.2MPa引張強度(kg/mm <sup>2</sup> )																
CVN	76	80	82	84	82	84	84	82	82	83	82	84	83	82	79	81
(kg-m)																
SSC	720時間で破断したものなし(>720)															
総合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

(注) CVN: 0°Cでのシャルビ衝撃値を示す。

【0037】炭酸ガス腐食に対する耐食性は、200°Cのオートクレーブ中で炭酸ガス分圧3.0気圧、硫化水素分圧0.05気圧の条件で10%食塩水中に336時間浸漬し腐食減量を測定した。1から16のいずれの鋼も腐食減量は0.5 g/m<sup>2</sup>/hr以下と従来のマルテンサイト系ステンレス鋼に要求される1.0 g/m<sup>2</sup>/hrを大きく下回り、本発明鋼は耐食性にも優れることができた。

確認された。

【0038】(実施例2) 次に、表1ないし2の鋼番3の鋼についてオーステナイト化温度(表4には焼入れ温度と表示してある)を変化させた結果を表4の一部に示す。いずれの場合も、オーステナイト化後空冷し、600°Cで1時間焼戻した。実施例2の焼戻しにおけるテンパー・バラメーターは17460である。オーステナイ

ト化温度が本発明の範囲内の時は良好な性能を示すが、

\*は韌性が低く、耐応力腐食割れ性も悪い。

700°Cと低温の時はオーステナイト化が不十分なため

【0039】

目標強度に達していない。一方、1000°Cと高温の時\*

【表4】

表4 発明鋼の熱処理試験結果

試験名	焼入れ 温 度 (°C)	焼戻し 温 度 (°C)	焼戻し 時 間 (hr)	T.P.	Cu析出 物 質 樹 (micron)	0.2% 耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	CVN (kg-mm)	SSC (hr)	結 合 性
実施例2 <鋼番 3>	700	600	1.00	17460	0.001— micron	73	13	>720	×
	850					82	12	>720	○
	900					83	13	>720	○
	980					82	14	>720	○
	1000					86	7	<100	×
実施例3 <鋼番 3>	950	450 500 550 600 650 650	1.00	14460 15460 16460 17460 18060 18460	析出なし 0.001 0.1 micron	101	7	<100	×
						107	10	>720	○
						104	10	>720	○
						83	13	>720	○
						70	14	>720	○
						64	13	>720	○
						析出なし			

(注1) δ-フェライト相はいずれの場合も発生せず。

(注2) CVNは0°Cでのシャルピー衝撃値を示す。

(注3) SSCは破断時間示す。

(注4) T.P.はテンバー・バラメーターを示す。

【0040】(実施例3)オーステナイト化温度は950°Cで一定とし焼戻し温度を変化させた結果を表4の一部に示す。この場合も、鋼番3の鋼をオーステナイト化後空冷し、焼戻し時間は1時間とした。焼戻し温度が本発明の範囲内の時は良好な性能を示すが、それより低い450°Cではマルテンサイトが硬くて脆いままであるため韌性が悪く耐応力腐食割れ性も悪い。さらにCuの析出が起っていない。一方、A<sub>c1</sub>温度より高い650°CではCuの微細な析出物が再溶解したため存在しておらず、その結果強度が低くなったことが確認された。

【0041】(実施例4)本発明鋼について焼戻し条件としてテンバー・バラメーターの影響を検討する。この場合も鋼番5の鋼を950°Cでオーステナイト化後冷却し450~680°Cの範囲で焼戻した。その結果を表5に示す。

【0042】表5において、焼戻し温度が500°Cであっても、焼戻し時間が0.10時間(テンバー・バラメ

ーター14690)と短時間の場合は、シャルピー衝撃値が目標値よりも低い。一方、焼戻し時間が0.5時間以上の場合はテンバー・バラメーターが15200以上となり十分な強度韌性および良好な耐応力腐食割れ性を示すことが判る。

【0043】焼戻し温度が550°Cの場合、テンバー・バラメーターが15200から17800の範囲で焼き戻されているため目標性能を満足していることが判る。一方、焼戻し温度が600°Cの場合、焼戻し時間が1.0時間のものはテンバー・バラメーターが15200から17800の範囲であるため、所期の性能が得られているが、焼戻し時間が5時間のものはテンバー・バラメーターが17800を越えており、Cuの析出物が再溶解あるいは粗大化したため強度が不十分でまた耐応力腐食割れ性も不十分となっていることが判る。

【0044】

【表5】

表5 発明鋼の熱処理試験結果（実施例4）

焼入れ 温度 (°C)	焼戻し 温度 (°C)	焼戻し 時間 (hr)	T.P. (	Cu析出 物 直 径 (micron)	0.2% 耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	CVN (kg/m)	SSC (hr)	総合 評定
950	450	0.25	14020	0.001 micron	折出なし	102	3	<100 ×
	500	0.10	14690		104	7	<100 ×	
	500	0.50	15230		106	11	>720 ○	
	500	5.00	16000		108	10	>720 ○	
	550	1.00	16460		103	12	>720 ○	
	550	5.00	17640		92	13	>720 ○	
	600	1.00	17460		83	12	>720 ○	
	600	5.00	18070	粗大 折出なし	70	13	<100 ×	
	650	1.00	18460		63	12	<100 ×	
	650	5.00	19110		57	13	<100 ×	
	680	5.00	19730		55	12	<100 ×	

(注1) δ-フェライト相はいずれの場合も発生せず。

(注2) CVNは0°Cでのシャルビ衝撃値を示す。

(注3) SSCは破断時間値を示す。

(注4) T.P.はテンパー・バラメーターを示す。

【0045】（比較例）比較例のうち、本発明の成分範囲から外れる鋼を共試材としたものについてその鋼の成分組成および試験結果を表6および表7に示す。オーステナイト化温度及び焼戻し処理は実施例1の場合と同じである。表6の鋼は何等かの成分が本発明の範囲を外れているため、試験結果も強度、韌性のいずれかが目標を外れ、その結果として耐応力腐食割れ性が目標を達成していない。そのうち、鋼番a、bはCu含有量が0.3%未満のためCuの析出物が生成できずその結果強度が75 kg/mm<sup>2</sup>未満となった。鋼番cはCu含有量が4.0%を超えていたため熱間圧延時鋼板に割れを生

じ商品価値を著しく損ない、またSSC性能も劣った。また、鋼番dはNiが低いため、鋼番gはCrとMoが高いいため、鋼番iはMoが高いため10%を超えるδ-フェライト相が出現し韌性を著しく劣化させている。鋼番eはNiが9%を超え著しく高価となるため本発明の目的からは適当でなく、またSSC性能も劣っていた。

30 鋼番fはCrが低いため、鋼番hはMoが低いため、炭酸ガス腐食に対する耐食性およびSSC性能が劣っている。鋼番jはCが高いためSSC性能が劣っていた。

【0046】

【表6】

表6 比較鋼の成分組成

鋼番	成分(重量%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	Al
a	0.024	0.15	0.65	0.008	0.002	4.81	14.8	2.06	0.002	0.02	0.023
b	0.026	0.16	0.66	0.009	0.002	4.88	14.7	2.04	0.002	0.21	0.023
c	0.023	0.15	0.05	0.007	0.002	4.96	14.8	2.06	0.002	4.61	0.026
d	0.024	0.14	0.09	0.007	0.002	0.37	14.8	2.07	0.002	2.63	0.027
e	0.025	0.13	0.09	0.007	0.002	9.97	14.8	2.06	0.002	2.61	0.026
f	0.024	0.14	0.09	0.008	0.002	4.81	10.8	2.06	0.002	2.62	0.021
g	0.026	0.16	0.06	0.011	0.002	1.88	18.7	3.04	0.002	2.61	0.023
h	0.025	0.16	0.05	0.012	0.002	4.86	14.7	0.05	0.002	2.55	0.024
i	0.024	0.17	0.09	0.008	0.002	4.83	15.8	3.53	0.002	2.62	0.025
j	0.085	0.17	0.05	0.009	0.002	4.85	14.7	2.04	0.002	2.55	0.023

【0047】

## \*\*【表7】

表7 比較鋼の試験結果

鋼番	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
変態温度 (°C)	Ac3 Ac1	700 600	700 600	750 650	850 750	600 500	740 640	800 700	730 630	730 630
	0	0	0	15	0	0	20	0	15	0
面積率(%)										
Cu析出物直径 (ミクロン)	Cu析出物 なし	1-3		0.001-1 ミクロン未満						
0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	72	73	83	82	83	82	82	82	81	85
CNN (kg-s)	16	15	10	3	12	10	2	11	3	10
SSC (hr)	100hr	100hr	100hr	100hr	100hr	100hr	100hr	100hr	100hr	100hr
結合判定	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

(注1) CVN: 0°Cでのシャルビ衝撃値を示す。

(注2) SSCは破断時間を示す。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、炭酸ガス腐食に対する耐食性はもとより硫化水素を多量に含む環境での耐応力腐食割れ性の良好な高強度マルテンサイト系ステンレス

鋼を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】0.2%耐力及びシャルビー衝撃値とテンバー・パラメータの関係を示す図。

【図1】

